

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2002-285301

(43) Date of publication of application : 03.10.2002

(51) Int. Cl. C22C 38/00

B22D 11/06

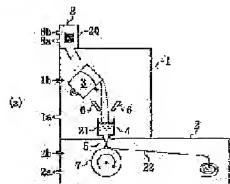
C21D 6/00

H01F 1/053

(21) Application number : 2001-090243 (71) Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO. LTD

(22) Date of filing : 27.03.2001 (72) Inventor : KANEKIYO HIROKAZU
HIROZAWA SATORU

(54) IRON AND RARE EARTH BASED PERMANENT MAGNET ALLOY AND PRODUCTION METHOD THEREFOR



(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an iron and rare earth based permanent magnet alloy which can relatively inexpensively be produced, and has excellent magnetic properties.

SOLUTION: In the iron and rare earth based permanent magnet alloy, the compositional formula is expressed by $(Fe_{1-k}T_k)_{100-x-y-z}Q_x(Nd_{1-m}R_1m)_yM_z$ (wherein, T is one or two kinds of elements selected from the groups consisting of Co and Ni; Q is one or two kinds of elements selected from

the groups consisting of B and C; R1 is one or more kinds of elements selected from the groups consisting of Y, Ce and La; and M is one or more kinds of elements selected from the groups consisting of Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Ag, Hf, Ta, W, Pt, Au and Pb); and, (x), (y), (z), (k) and (m) respectively satisfy $10 \leq x \leq 25$ atomic %, $2 \leq y \leq 9.5$ atomic %, $0 \leq z \leq 10$ atomic %, $0 \leq k \leq 0.5$, and $0 \leq m \leq 0.15$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An empirical formula is $100(Fe_{1-k}Tk)_{-x-y-z}Q_x(Nd_{1-m}R1_m)_{y}M_z$ (however, one sort or two sorts of elements and Q which were chosen from the group which T becomes from Co and nickel). One sort chosen from the

group which consists of B or C, or two sorts of elements, and R1 One or more sorts of elements chosen from the group which consists of Y, Ce, and La, and M are expressed by one or more sorts of elements chosen from the group which consists of aluminum, Si, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Ag, Hf, Ta, W, Pt, Au, and Pb. x y, z, k, And the iron machine rare earth system permanent magnet alloy with which m is satisfied of the following formula, respectively.

10 -- < -- x <=25 atom %2 <=y<=9.5 atom %0 <=z<=10 atom % --

0<=k<=0.50<m<=0.15 -- [Claim 2] The iron machine rare earth system permanent magnet alloy according to claim 1 with which said m fills 0.01<=m<=0.15.

[Claim 3] Said M is an iron machine rare earth system permanent magnet alloy according to claim 1 or 2 which surely contains Ti.

[Claim 4] The iron machine rare earth system permanent magnet alloy according to claim 3 characterized by the presentation ratio of said Ti being below 7.0 atom % more than 0.5 atom %.

[Claim 5] the iron machine rare earth system permanent magnet alloy according to claim 1 with which said empirical formula is expressed with $100(Fe1-kTk)-x-y-zQx (Nd1-m-nR1mR2n) yMz$, including further the rare earth elements R2 (R2 [however,] -- one sort of Pr, Dy, and Tb, or two sorts or more) of a different class from said rare earth elements R1, and n is satisfied of the following value.

0< n<=0.25 -- [Claim 6] The iron machine rare earth system permanent magnet alloy according to claim 5 with which said m and n are satisfied of the following formula.

0<m+n<=0.25 -- [Claim 7] An empirical formula is $100(Fe1-kTk)-x-y-zQx (Nd1-mR1m) yMz$ (however, one sort or two sorts of elements and Q which were chosen from the group which T becomes from Co and nickel). One sort chosen from the group which consists of B or C, or two sorts of elements, and R1 One or more sorts of elements chosen from the group which consists of Y, Ce, and La, and M are expressed by one or more sorts of elements chosen from the group which consists of aluminum, Si, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Ag, Hf, Ta, W, Pt, Au, and Pb. x y, z, k, And the process for which m prepares the molten metal of an iron machine rare earth raw material alloy which satisfies $10< x <=25$ atom %2 <=y<=9.5 atom %0 <=z<=10 atom %0 <=k<=0.50<m<=0.15, respectively, Said alloy molten metal is supplied on a guidance means, and the longitudinal direction flow of said alloy molten metal is formed on said guidance means. By it The manufacture approach of the iron machine rare earth system permanent magnet alloy which includes the process which moves said alloy molten metal to a surface of action with a cooling roller,

and the cooling process which produces the quenching alloy which quenches said alloy molten metal with said cooling roller, and contains a Nd₂Fe₁₄B mold compound phase.

[Claim 8] The rare earth magnet produced by carrying out heat-of-crystallization processing of the iron machine rare earth system permanent magnet alloy produced using the manufacture approach according to claim 7.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the rare earth system permanent magnet alloy which contains especially rare earth elements other than Nd as an impurity about the iron machine rare earth system permanent magnet alloy containing Nd, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the device for household electric appliances, OA equipment, electronic autoparts, etc., much more high-performance-izing and small lightweight-ization are demanded. Therefore, about the permanent magnet used for these devices, it is required that making the engine-performance tare quantitative ratio as the whole magnetic circuit into max should be called for, for example, a residual magnetic flux density Br should use the permanent magnet more than 0.5T (tesla). However, depending on the conventional comparatively cheap hard ferrite magnet, a residual magnetic flux density Br cannot be carried out more than 0.5T.

[0003] As a permanent magnet which has current and the high residual magnetic flux density Br beyond 0.5T, the Sm-Co system magnet produced

by powder-metallurgy processing is known. Except a Sm-Co system magnet, the Nd-Fe-B system magnet produced by powder-metallurgy processing and the Nd-Fe-B system quenching magnet produced by the melt quenching method demonstrate the high residual magnetic flux density B_r . The former Nd-Fe-B system magnet is indicated by JP, 59-46008, A, and the latter Nd-Fe-B system quenching magnet is indicated by JP, 60-9852, A. A Nd-Fe-B system magnet is an iron machine rare earth alloy magnet which contains cheap Fe as a principal component, and can be produced at a low price compared with a Sm-Co system magnet.

[0004] As a Nd-Fe-B system magnet, the concentration of rare earth elements has a presentation low in comparison, i.e., the near presentation of Nd_{3.8}Fe_{77.2}B₁₉ (atomic %), and the magnet ingredient which makes a Fe₃B mold compound the main phase is known (J. de Phys, such as R. Coehoorn, C 8 and 1998, 669-670 pages). By performing heat-of-crystallization processing to the amorphous alloy produced with the melt quenching method, this permanent magnet ingredient has the metastable structure formed from the fine crystal aggregate with which the Nd₂Fe₁₄B phase which is Fe₃B phase and hard magnetism which are soft magnetism is intermingled, and is called the "nano composite magnet." Although having the high residual magnetic flux density B_r beyond 1T is reported about such a nano composite magnet, the coercive force H_c is comparatively as low as 160 kA/m - 240 kA/m. Therefore, use of this permanent magnet ingredient is restricted to the application from which the magnetic operating point becomes one or more.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, although a Nd-Fe-B system magnet is cheaply producible compared with a Sm-Co system magnet, it has the problem that the costs which the production process of a Nd-Fe-B system magnet takes are high. It is mentioned that a large-scale facility and a great process are needed for separation purification and the reduction reaction of Nd as one of the reasons why production process costs are high.

[0006] When producing the above nano composite magnets, as an ingredient containing rare earth elements, Nd ingredient of a high grade (99 or 8% of for example, purity) is used in fact in many cases. Thus, the reason using Nd ingredient of a high grade is that there was a possibility that the magnetic properties (coercive force H_c etc.) of the magnet alloy obtained might fall greatly when impurities, such as other rare earth elements (for example, La, Ce), were contained in the ingredient in addition to Nd made indispensable in order to form Nd₂Fe₁₄B phase. When there are comparatively few amounts of Nd as [below] 9.5 atom % and La

and Ce are contained especially, the fall of coercive force is *****. Therefore, even if it might use the Nd-Fe alloy and the didym alloy containing Nd and Pr, usually using the ingredient containing La or Ce was avoided as much as possible.

[0007] La which was excellent in amorphous generation ability on the other hand when a nano composite magnet was produced is added into a raw material alloy. After producing the rapid solidification alloy which makes an amorphous phase the main phase by quenching the molten metal of the raw material alloy, Both Nd₂Fe₁₄B phase and an alpha-Fe phase are deposited and grown up by heat-of-crystallization processing. Any phase and the technique made [about dozens of nm] detailed are also reported (). [wcChan,] [et.al. "THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES] OF alpha-Fe/R₂Fe₁₄B-TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG. 99, Kyongiu, Korea pp. 3265-3267, 1999. However, in this paper, when making the presentation ratio of Nd which is rare earth elements increase from 9.5at(s)% to 11.0at(s)% makes detailed both Nd₂Fe₁₄B phase and an alpha-Fe phase, the desirable thing is taught. That is, when La of the specified quantity was added for the purpose of raising amorphous generation ability, it was difficult to produce the Nd-Fe-B system permanent magnet alloy which has desired magnetic properties, lessening the amount of Nd comparatively. When making the amount of Nd increase, the problem that a manufacturing cost rises arises.

[0008] This invention is made in view of these many points, and the main purpose is in offering the Nd-Fe-B system permanent magnet alloy excellent in the magnetic properties which can be produced comparatively at a low price.

[0009]

[Means for Solving the Problem] An empirical formula the iron machine rare earth system permanent magnet alloy by this invention 100(Fe_{1-k}T_k) - x-y-zQ_x yM_z (Nd_{1-m}R_{1m}) (However, one sort or two sorts of elements and Q which were chosen from the group which T becomes from Co and nickel) One sort chosen from the group which consists of B or C, or two sorts of elements, and R₁ One or more sorts of elements chosen from the group which consists of Y, Ce, and La, and M are expressed by one or more sorts of elements chosen from the group which consists of aluminum, Si, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Ag, Hf, Ta, W, Pt, Au, and Pb. x, y, z, k, And m satisfies 10 < x <= 25 atom %, 2 <= y <= 9.5 atom %, 0 <= z <= 10 atom %, 0 <= k <= 0.5, and 0 < m <= 0.15, respectively.

[0010] In a desirable operation gestalt, said m fills 0.01 <= m <= 0.15.

[0011] In a desirable operation gestalt, said M surely contains Ti.

[0012] In a desirable operation gestalt, it is characterized by the presentation ratio of said Ti being below 7.0 atom % more than 0.5 atom %.

[0013] in a desirable operation gestalt, including further the rare earth elements R2 (R2 [however,] -- one sort of Pr, Dy, and Tb, or two sorts or more) of a different class from said rare earth elements R1, said empirical formula is expressed with $100(Fe_{1-k}Tk)_{-x-y-z}Q_x$ ($Nd_{1-m-n}R_{1m}R_{2n}$) yM_z , and n satisfies $0 < n \leq 0.25$.

[0014] In a desirable operation gestalt, said m and n satisfy $0 < m+n \leq 0.25$.

[0015] The manufacture approach of the iron machine rare earth system permanent magnet alloy of this invention An empirical formula is $100(Fe_{1-k}Tk)_{-x-y-z}Q_x$ ($Nd_{1-m}R_{1m}$) yM_z (however, one sort or two sorts of elements and Q which were chosen from the group which T becomes from Co and nickel). One sort chosen from the group which consists of B or C, or two sorts of elements, and R1 One or more sorts of elements chosen from the group which consists of Y, Ce, and La, and M are expressed by one or more sorts of elements chosen from the group which consists of aluminum, Si, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Ag, Hf, Ta, W, Pt, Au, and Pb. x y, z, k, And the process for which m prepares the molten metal of an iron machine rare earth raw material alloy which satisfies $10 < x \leq 25$ atom %, $2 \leq y \leq 9.5$ atom %, $0 \leq z \leq 10$ atom %, $0 \leq k \leq 0.5$, and $0 < m \leq 0.15$, respectively, Said alloy molten metal is supplied on a guidance means, and the longitudinal direction flow of said alloy molten metal is formed on said guidance means. By it The process which moves said alloy molten metal to a surface of action with a cooling roller, and the cooling process which produces the quenching alloy which quenches said alloy molten metal with said cooling roller, and contains a Nd₂Fe₁₄B mold compound phase are included.

[0016] The rare earth magnet of this invention is produced by carrying out heat-of-crystallization processing of the iron machine rare earth system permanent magnet alloy produced using the above-mentioned manufacture approach.

[0017]

[Embodiment of the Invention] The invention-in-this-application person examined the threshold limit value of the rare earth elements which may be mixed as an impurity in addition to Nd from which the iron machine boride phase and alpha-Fe phase which are ferromagnetism as well as the Nd₂Fe₁₄B mold compound phase which has ferromagnetism become indispensable in the iron machine rare earth system permanent magnet alloy intermingled in the same metal texture. Consequently, if maximum

energy product (BH) max in the case of the whole quantity Nd is made into 100%, in order to stop the decreasing rate of maximum energy product (BH) max within 20%, this invention was completed for it being necessary to make the rate of the rare earth impurity (Y, La, Ce) occupied to total rare earth concentration less than 15% by the header and it.

[0018] According to this invention, an empirical formula $100(Fe1-kTk)-x-y-zQx yMz (Nd1-mR1m)$ (However, one sort or two sorts of elements and Q which were chosen from the group which T becomes from Co and nickel) One sort chosen from the group which consists of B or C, or two sorts of elements, and R1 One or more sorts of elements chosen from the group which consists of Y, Ce, and La, and M are expressed by one or more sorts of elements chosen from the group which consists of aluminum, Si, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Ag, Hf, Ta, W, Pt, Au, and Pb. x y, z, k, And the iron machine rare earth system permanent magnet alloy with which m is satisfied of $10 < x \leq 25$ atom % (at%), $2 \leq y \leq 9.5$ atom %, $0 \leq z \leq 10$ atom %, $0 \leq k \leq 0.5$, and $0 < m \leq 0.15$, respectively is offered.

[0019] The most characteristic point about this invention is holding down the content to less than [15at%] by the ratio to the total amount containing Nd of rare-earth-elements R, when one or more sorts of elements R1 chosen from the group which the amount of Nd becomes from Y, Ce, and La as a rare earth impurity R1 in less than [9.5at%] and comparatively few rare earth magnet alloys are mixed. Although the iron machine rare earth system permanent magnet alloy of this invention contains the above-mentioned rare earth impurity R1, since there are comparatively few the amounts as less than [of the amount of all rare earth elements / 15at%], compared with the case where the whole quantity is Nd, the decreasing rate of maximum energy product (BH) max is stopped to about 20%. Moreover, as long as the iron machine rare earth system permanent magnet alloy of this invention is within the limits, it may contain [above-mentioned] comparatively little Y, Ce, and La, and not using Nd ingredient of a high grade, it also enables ** to produce the high Nd-Fe-B system magnet alloy of magnetic properties.

[0020] The rare earth system permanent magnet alloy of this invention may be produced using Nd content ingredient of low purity which can be got comparatively cheaply as a raw material of Nd. For example, although it is known that La and Ce are included besides Nd, if the amount of La and Ce is less than [of the amount of the whole rare earth elements containing Nd / 15at%], a misch metal does not need purification of Nd but this can be used for it. Moreover, if the amount which added La and Ce together is adjusted to less than [of the amount of the whole rare

earth elements / 15at%] as a whole by using combining Nd ingredient of a high grade more even if it is the case where a misch metal contains comparatively many La(s) and Ce(s), the rare earth magnet alloy which has desired magnetic properties using this can be produced, without refining Nd. Thereby, it becomes possible to reduce a manufacturing cost sharply.

[0021] In addition, if the amount of rare earth impurities, such as La and Ce, increases when producing a nano composite magnet with a melt quenching method, the fall of coercive force HCJ and the fall of the square shape nature of a demagnetization curve will arise. When Ti of the specified quantity (for example, 0.5 - 7.0at%) is especially added as an alloying element M, it is important to set the amount of La or Ce as predetermined within the limits. Hereafter, the Nd-Fe-B system magnet containing Ti is explained.

[0022] In order to make amorphous the molten metal of a Nd-Fe-B system rare earth alloy with a comparatively late cooling rate, it is desirable to add more B (boron) than 10 atom %. It is because B has the operation which raises the amorphous generation ability of an alloy. However, since the amorphous phase which exists in a quenching alloy will surely contain B superfluously when many B is added in this way, this B is considered to combine with other elements by subsequent heat-of-crystallization processing, and to deposit and become easy to grow up. Thus, since a nonmagnetic amorphous phase with high B concentration will remain all over a metal texture and a homogeneous fine crystal organization will not be obtained even after performing heat-of-crystallization processing if B contained in the amorphous phase before heat treatment and other elements join together and the low boride of magnetization is generated, magnetization will fall as the whole magnet.

[0023] On the other hand, when Ti is added, unlike the case where the metal of other classes, such as V, Cr, Mn, Nb, and Mo, is added instead of Ti, the fall of magnetization does not arise but magnetization improves rather. Moreover, when Ti is added, compared with other above-mentioned alloying elements, the square shape nature of a demagnetization curve will become good especially. the boron to which the increment in this magnetization exists in a rapid solidification alloy by work of Ti -- boride phases, such as ferromagnetic iron machine boride, are generated from a rich nonmagnetic amorphous phase, and it is thought that it was obtained since the rate of a volume ratio of the nonmagnetic amorphous phase which remains after heat-of-crystallization processing was decreased.

[0024] Especially when there are little B and Ti among the presentation

range of a magnet alloy in comparison, the iron machine boride phase which has ferromagnetism by heat treatment tends to deposit. In this case, since the rate of a volume ratio of a nonmagnetic amorphous phase which remains after heat-of-crystallization processing decreases as a result of incorporating B contained in a nonmagnetic amorphous phase in iron machine boride, and a ferromagnetic crystal phase increases, a residual magnetic flux density B_r improves.

[0025] Moreover, if Ti is added, grain growth of each configuration phase will be controlled in a temperature field higher than the temperature to which alpha-Fe deposits, and the outstanding hard magnetic property will be demonstrated. And ferromagnetic phases other than Nd₂Fe₁₄B phase or an alpha-Fe phase are generated, and it becomes possible to form the organization containing three or more kinds of ferromagnetic phases in an alloy by it. When it replaces with Ti and metallic elements, such as Nb, V, and Cr, are added, as a result of grain growth of an alpha-Fe phase advancing remarkably in a comparatively high temperature field in which an alpha-Fe phase deposits and the magnetization direction of an alpha-Fe phase no longer being effectively restrained by switched connection with a hard magnetism phase, the square shape nature of a demagnetization curve falls greatly.

[0026] In addition, although it is possible to obtain the good hard magnetic property excellent in the square shape nature of a demagnetization curve if it heat-treats in the comparatively low temperature field in which alpha-Fe does not deposit when Nb, Mo, and W are added without adding Ti. With the alloy which heat-treated at such temperature, it is presumed that the R₂Fe₁₄B mold fine crystal phase distributes and exists in a nonmagnetic amorphous phase, and the configuration of a nano composite magnet is not formed. Moreover, if it heat-treats at higher temperature, an alpha-Fe phase deposits out of an amorphous phase. Unlike the case where Ti is added, after a deposit, this alpha-Fe phase grows rapidly and is made big and rough. For this reason, the magnetization direction of an alpha-Fe phase will no longer be effectively restrained by switched connection with a hard magnetism phase, and the square shape nature of a demagnetization curve will deteriorate greatly.

[0027] Thus, only when Ti is added, big and rough-ization of an alpha-Fe phase is controlled appropriately, and it becomes possible to form ferromagnetic iron machine boride. Furthermore, in order for Ti to delay crystallization of Fe primary phase (gamma-Fe which metamorphoses into alpha-Fe behind) at the time of liquid quenching, to consider as the element which makes generation of a supercooled liquid easy and to carry

out important work with B, It becomes possible to produce the quenching alloy with which an R2Fe14B mold crystal phase and an amorphous phase are intermingled, without depositing alpha-Fe, even if it makes the cooling rate at the time of quenching an alloy molten metal into the comparatively low value of 1x10³ degrees C/second – about 8x10⁴ degrees C/second. Especially this is important for low-cost-izing in order to enable adoption of the strip cast method for having been suitable for mass production out of various melt quenching methods.

[0028] Thus, when Ti is added, using a raw material alloy with comparatively few (less than [9.5at%]) amounts of rare earth elements, magnetization (residual magnetic flux density) and coercive force are high, and can mass-produce the permanent magnet excellent also in the square shape nature of a demagnetization curve.

[0029] In addition, when Ti is included, the compounds (TiB₂ etc.) which Ti and B combined become high compared with the molten metal of the iron machine rare earth magnet raw material alloy with which it is easy to be formed in a molten metal, consequently the liquidus-line temperature of a molten metal has the conventional presentation. On the other hand, if C (carbon) is added, since the liquidus-line temperature of an alloy molten metal will fall, even if it reduces the part and tapping temperature, molten metal viscosity hardly increases. Therefore, it becomes possible to perform continuously tapping stabilized when a quenching alloy was produced by the strip cast method etc. While preventing coiling round by the roll since sufficient cooling can be attained on the surface of a cooling roller if tapping temperature becomes low, it becomes possible to make a rapid solidification alloy organization homogeneity detailed.

[0030] As mentioned above, in the Nd-Fe-B system magnet alloy containing Ti, using a raw material alloy with comparatively few (less than [9.5at%]) amounts of rare earth elements, magnetization (residual magnetic flux density) and coercive force are high, and can mass-produce the permanent magnet excellent also in the square shape nature of a demagnetization curve. Therefore, with the desirable operation gestalt of this invention, a magnet alloy contains Ti as an alloying element. If the amount is less than [of the whole rare earth elements / 15at%] even if the rare earth impurity R1 chosen from the group which consists of Y, La, and Ce is mixing when it contains Ti, it is possible to produce the permanent magnet excellent in the magnetic properties suitable for practical use. In addition, according to the experiment of this invention person, it turned out that the effectiveness of the improvement in magnetic properties obtained by addition of above Ti

falls greatly by La or Ce. Therefore, when Ti is added, especially the thing for which the amount of La or Ce is controlled is important.

[0031] The rare earth system magnet alloy of [reason for limitation of presentation] this invention contains Y, La, and Ce of the amount of the specific range as a rare earth impurity R1 while containing Nd as indispensable as rare earth elements R. Furthermore, Pr, Tb, and Dy of the amount of the specific range may be included as a rare earth impurity R2 of other classes. Since the compound phase in which the amount of the rare earth elements R which set Nd and a rare earth impurity (R1, or R1 and R2) has the Nd₂Fe₁₄B mold crystal structure less than [2at%] by the presentation ratio does not deposit enough, hard magnetic property is not obtained. Moreover, if the amount of rare earth elements R exceeds 9.5at(s)% by the presentation ratio, since iron and iron machine boride does not deposit, it will not become a nano composite organization and high magnetization will not be obtained. For this reason, the presentation ratio of rare earth elements R is set as the range not more than more than 2at%9.5at%. Less than [more than 3at%9.5at%] is preferably good. Less than [more than 4at%9.2at%] is still more preferably good.

[0032] Since HcJ will fall sharply if the content of the rare earth impurity R1 (Y, La, Ce) to all the rare earth elements R exceeds 15at(s)%, the content must be less than [15at%]. That is, when the rare earth elements R in an alloy are expressed with (Nd_{1-m}R_{1m}), 0<m<=0.15 is filled. Moreover, in order to reduce a manufacturing cost, as long as desired magnetic properties are acquired, there may be many amounts of the rare earth impurity R1. It is because ** can also use comparatively cheap ingredients, such as a misch metal, not using Nd ingredient of a high grade. For this reason, Above m may be 0.01<=m<=0.15. In order to produce a magnet alloy by low cost furthermore, Above m may be 0.05<=m<=0.15.

[0033] Moreover, if the content of R2 to all the rare earth elements R exceeds 25at(s)% when the rare earth impurity R2 (Pr, Tb, Dy) is included, the square shape nature of a demagnetization curve will deteriorate greatly, and (BH) max will fall 20% or more compared with maximum energy product (BH) max in the case of being the whole quantity Nd. For this reason, as for the content of the rare earth impurity R2 to total rare earth concentration, it is desirable that it is less than [25at%]. That is, when the rare earth elements R in an alloy are expressed with (Nd_{1-m-n}R_{1m}R_{2n}), it is desirable to fill 0<n<=0.25. Moreover, HcJ can be improved, without being accompanied by big degradation of the square shape nature of a demagnetization curve about

Tb and Dy, if the content of the rare earth impurity R2 is less than [20at%] ($n \leq 0.20$). Thus, as long as the content of the rare earth impurity R2 is adjusted by less than [25at%], the magnet alloy which has desired magnetic properties using Nd ingredient with comparatively low purity (for example, didym alloy which contains Pr as impurities other than Nd) is producible. From a viewpoint of reducing a manufacturing cost, as for the content n of R2, it is desirable that it is $0.05 \leq n \leq 0.25$, and it is desirable that it is further $0.1 \leq n \leq 0.25$. [0034] When many, it becomes impossible in addition, for the amount which set the above-mentioned rare earth impurities R1 and R2 to produce the magnet alloy which has the magnetic properties suitable for practical use to the amount of Nd. For this reason, as for content $m+n$ of R1 and R2 to the rare-earth-elements R whole quantity, it is desirable that it is $0 < m+n \leq 0.25$. Moreover, from a viewpoint of carrying out manufacture cost reduction, it is still more desirable that it is $0.1 \leq m+n \leq 0.25$.

[0035] When a melt quenching method is used for B less than [10at%], amorphous-ization does not promote or the uniform fine crystal organization of nano order is not obtained. Consequently, the nano composite organization which has the square shape nature of a good demagnetization curve is not formed after the optimal heat-of-crystallization processing, and the outstanding hard magnetic property is not obtained. Moreover, if the presentation ratio of B exceeds 25at(s)%, a Nd₂Fe₁₄B mold compound phase will not deposit, and hard magnetic property will not be obtained. Therefore, the presentation ratio of B is set up that it is less than [25at%] more greatly than 10at%. It is good for setting it as less than [20at%] preferably more greatly than 10at% to set it as the range not more than more than 10.5at%20at% at best still more preferably. In addition, 50% of B may be permuted by C, and magnetic properties and a metal texture are not affected in this case.

[0036] Although Fe occupies the remainder of an above-mentioned element substantially, even if it permutes a part of Fe by one sort of Co and nickel, or two sorts, it can obtain desired hard magnetic property. However, since it becomes impossible to obtain the residual magnetic flux density Br beyond 0.5T when the amount of permutations to Fe exceeds 50%, the amount of permutations is limited to 50% or less of range 0% or more. In addition, in permuting Co, while improving, thermal resistance improves by the thing which is HcJ and which the Curie temperature of Nd₂Fe₁₄B phase rises. The range where this amount of permutations is desirable is 15% or less 0.5% or more.

[0037] Moreover, although magnetic properties improve and also the effectiveness of expanding the optimal heat-treatment-temperature region is acquired as an alloying element M by adding one sort or two sorts or more of elements of aluminum, Si, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Ag, Hf, Ta, W, Pt, Au, and Pb If the presentation ratio of an alloying element M exceeds 10at(s)%, in order to cause the fall of magnetization, it is limited to less than [more than 0at%10at%]. Preferably, it is set as less than [more than 0.1at%5at%]. Although an alloying element M surely contains Ti with a desirable operation gestalt, as for the presentation ratio of Ti, it is desirable that it is less than [more than 0.5at%7.0at%].

[0038] Hereafter, 1 operation gestalt of this invention is explained. With this operation gestalt, the Nd-Fe-B system magnet alloy which has the above-mentioned presentation using the quenching equipment shown in drawing 1 , for example is manufactured. In order to prevent oxidation of the magnet alloy containing Nd which is easy to oxidize, or Fe, an alloy production process is performed in an inert gas ambient atmosphere. As inert gas, rare gas and nitrogen, such as helium or an argon, can be used. In addition, as for nitrogen, it is desirable to use rare gas, such as helium or an argon, in order to tend to react in comparison with Nd.

[0039] The equipment of [liquid quenching equipment] drawing 1 held the vacuum or the inert gas ambient atmosphere, and is equipped with the dissolution room 1 and the quenching room 2 of the raw material alloy which can adjust the pressure. Drawing 1 (a) is a whole block diagram, and drawing 1 (b) is some enlarged drawings.

[0040] As shown in drawing 1 (a), the dissolution room 1 is equipped with the fusion furnace 3 which dissolves the raw material 20 blended so that it might become a desired magnet alloy presentation at an elevated temperature, the hot-water-storing container 4 which has the tapping nozzle 5 at the pars basilaris ossis occipitalis, and the combination feeding equipment 8 for supplying a feed ingredient in a fusion furnace 3, controlling atmospheric penetration. The hot-water-storing container 4 stores the molten metal 21 of a raw material alloy, and has the heating apparatus (un-illustrating) which can maintain the tapping temperature on predetermined level.

[0041] The quenching room 2 is equipped with the rotation cooling roller 7 for carrying out the rapid solidification of the molten metal 21 which came out of the tapping nozzle 5.

[0042] In this equipment, the ambient atmosphere in the dissolution room 1 and the quenching room 2 and its pressure are controlled by the

predetermined range. Therefore, controlled atmosphere feed hopper 1b, 2b and 8b, and the flueing openings 1a, 2a, and 8a are formed in the suitable part of equipment. Especially flueing opening 2a is connected to the pump in order to control the absolute pressure in the quenching room 2 within the limits of 30kPa(s) - ordinary pressure (atmospheric pressure).

[0043] A fusion furnace 3 can be tilted and pours in a molten metal 21 suitably in the hot-water-storing container 4 through a funnel 6. A molten metal 21 is heated by non-illustrated heating apparatus in the hot-water-storing container 4.

[0044] The tapping nozzle 5 of the hot-water-storing container 4 is arranged at the septum of the dissolution room 1 and the quenching room 2, and makes the front face of a cooling roller 7 in which it is located caudad flow down the molten metal 21 in the hot-water-storing container 4. The diameter of an orifice of the tapping nozzle 5 is 0.5-2.0mm. With this operation gestalt, when the viscosity of a molten metal 21 is large, although a molten metal 21 stops being able to flow easily in the inside of the tapping nozzle 5, in order to hold the quenching room 2 in the pressure condition lower than the dissolution room 1, differential pressure is formed between the dissolution room 1 and the quenching room 2, and tapping of a molten metal 21 is performed smoothly.

[0045] As for a cooling roller 7, it is desirable to form from the alloy containing Cu, Fe or Cu, or Fe. If a cooling roller is produced with ingredients other than Cu or Fe, since the detachability over the cooling roller of a quenching alloy will worsen, it is [a possibility that a quenching alloy may coil around a roll] and is not desirable. The diameter of a cooling roller 7 is 300-500mm. The water-cooled capacity of a water cooler established in the cooling roller 7 is computed and adjusted according to the coagulation latent heat and the amount of tapping per unit time amount.

[0046] According to the equipment shown in drawing 1, the rapid solidification of a total of the 10kg raw material alloy can be carried out, for example in 10 - 20 minutes. In this way, the formed quenching alloy serves as the alloy thin band (thickness:10-300micrometer and width-of-face:2mm-3mm) (alloy ribbon) 22.

[0047] [Melt quenching method] The molten metal 21 of the raw material alloy expressed with the above-mentioned empirical formula is produced first, and it stores in the hot-water-storing container 4 of the dissolution room 1 of the liquid quenching equipment shown in drawing 1. Next, tapping of this molten metal 21 is carried out from the tapping nozzle 5 on the water-cooled roll 7 in a reduced pressure Ar ambient

atmosphere, and contact to a cooling roller 7 quenches it, and it is solidified. It is necessary to use the approach of controlling a cooling rate with high precision as the rapid solidification approach.

[0048] In the case of this operation gestalt, it is desirable to carry out a cooling rate on the occasion of the cooling coagulation of a molten metal 21 in 1×10^2 to 1×10^8 degrees C/second, and it is still more desirable to carry out in 1×10^4 to 1×10^6 degrees C/second.

[0049] The time amount by which the molten metal 21 of an alloy is cooled with a cooling roller 7 is equivalent to time amount after an alloy contacts the periphery front face of the rotating cooling roller 7 until it separates, and between them, the temperature of an alloy falls and will be in a supercooled liquid condition. Then, the alloy of a supercooling condition separates from a cooling roller 7, and flies the inside of an inert atmosphere. As a result of heat's being taken by the controlled atmosphere while the alloy is flying with thin band-like one, the temperature falls further. Since the pressure of a controlled atmosphere is set up within the limits of 30kPa(s) - ordinary pressure, the cooling effectiveness by the controlled atmosphere can become strong, and it can be made to deposit and grow up uniformly [a Nd₂Fe₁₄B mold compound] minutely into an alloy with this operation gestalt. In addition, when a suitable quantity of Ti is added in a raw material alloy, in order that it may set in the quenching alloy which passed through a cooling process which was mentioned above and alpha-Fe may not deposit and grow preferentially, a final magnet property improves.

[0050] With this operation gestalt, in order to adjust roll surface velocity a second within the limits of 10m /or more 30m/second or less and to heighten the secondary-cooling-of-concrete effectiveness by the controlled atmosphere, the quenching alloy containing a detailed R₂Fe₁₄B mold compound phase with a mean particle diameter of 50nm or less is produced by setting the ambient-gas-pressure force to 30 or more kPas.

[0051] In addition, the quenching method of an alloy molten metal may not be limited to the above-mentioned piece rolling method, but may be the congruence rolling method, the gas atomizing method, the strip cast method that is an approach of not performing control of flow by the nozzle or the orifice, a cooling method which combined the rolling method and the gas atomizing method further.

[0052] Also in the above-mentioned quenching method, the cooling rate of the strip cast method is comparatively low, and is 1×10^3 to 8×10^4 degrees C/second. In addition, if a suitable quantity of Ti is added into an alloy, even when based on the strip cast method, the quenching alloy with which the organization which does not contain Fe primary

phase occupies most can be formed. Since process costs are below one half extent of other melt quenching methods, the strip cast method is effective when producing a lot of quenching alloys compared with the piece rolling method, and is a technique suitable for fertilization. Since the metal texture containing many Fe primary phases generates even if it forms a quenching alloy using the strip cast method when not adding Ti to a raw material alloy, or when Cr, V, Mn, Mo, Ta, and/or W are added instead of Ti, a desired metal texture cannot be formed.

[0053] With [heat treatment] book operation gestalt, heat treatment is performed in argon atmosphere. Preferably, a programming rate is carried out in 5 degrees C/second - 20 degrees C/second, and at 550-degree-C or more temperature of 850 degrees C or less, 30 seconds or more, after [20 or less minutes] carrying out time amount maintenance, it cools to a room temperature. Of this heat treatment, into an amorphous phase, the fine crystal of a metastable phase deposits and grows and nano composite organization is formed. With this operation gestalt, it is at the initiation time of heat treatment, and since the detailed Nd2Fe14B mold crystal phase has already existed, big and rough-ization of an alpha-Fe phase or other crystal phases is controlled, and each configuration phase other than a Nd2Fe14B mold crystal phase (soft magnetism phase) is made detailed by homogeneity.

[0054] In addition, if heat treatment temperature is less than 550 degrees C, many amorphous phases may remain and after heat treatment may not reach level with sufficient coercive force depending on quenching conditions. Moreover, if heat treatment temperature exceeds 850 degrees C, grain growth of each configuration phase will be remarkable, a residual magnetic flux density Br will fall, and the square shape nature of a demagnetization curve will deteriorate. For this reason, although 550 degrees C or more 850 degrees C or less of heat treatment temperature are desirable, the range of more desirable heat treatment temperature is 570 degrees C or more 820 degrees C or less.

[0055] With this operation gestalt, it deposits uniformly [the Nd2Fe14B mold compound phase of amount sufficient in a quenching alloy], and minutely for the secondary-cooling-of-concrete effectiveness by the controlled atmosphere. For this reason, even when not daring perform heat-of-crystallization processing to a quenching alloy, the rapid solidification alloy itself can demonstrate sufficient magnet property. Therefore, although heat-of-crystallization processing is not a process indispensable to this invention, in order for it to be improvement in a magnet property to perform this, it is desirable. In addition, it is possible for heat treatment of low temperature to also fully raise a

magnet property as compared with the former.

[0056] A heat treatment ambient atmosphere has desirable inert gas, such as Ar gas of 50 or less kPas, and N₂ gas, in order to prevent oxidation of an alloy. 0. You may heat-treat in the vacuum of 1 or less kPa.

[0057] In the quenching alloy before heat treatment, metastable phases, such as Fe₃ B phase, Fe₂₃ B₆, R₂Fe₁₄ B phase, and an R₂Fe₂₃B three phase circuit, may be contained in addition to the Nd₂Fe₁₄B mold compound phase and the amorphous phase. In that case, by heat treatment, an R₂Fe₂₃B three phase circuit can disappear, and can carry out crystal growth of the iron machine boride (for example, Fe₂₃ B₆) and alpha-Fe which show the saturation magnetization of R₂Fe₁₄ B phase, equivalent, or saturation magnetization higher than it.

[0058] Even if a soft magnetism phase like alpha-Fe finally exists in the case of this operation gestalt, in order that a soft magnetism phase and a hard magnetism phase may join together magnetically by the exchange interaction, outstanding magnetic properties are demonstrated.

[0059] The diameter of average crystal grain of the Nd₂Fe₁₄B mold compound phase after heat treatment needs to be set to 300nm or less which is uniaxial crystal particle size, it is desirable that it is [20nm or more] 150nm or less, and it is still more desirable that it is [20nm or more] 100nm or less. On the other hand, if the diameter of average crystal grain of a boride phase or an alpha-Fe phase exceeds 50nm, since the exchange interaction committed to each configuration interphase will become weaker and the square shape nature of a demagnetization curve will deteriorate, (BH) _{max} will fall. If these diameters of average crystal grain are less than 1nm, it becomes impossible to acquire high coercive force. As for the diameter of average crystal grain of soft magnetism phases, such as a boride phase from the above thing, and an alpha-Fe phase, it is desirable that it is [1nm or more] 50nm or less, and it is still more desirable that it is [5nm or more] 30nm or less.

[0060] In addition, the thin band of a quenching alloy may be coarsely cut or ground before heat treatment.

[0061] If the obtained magnet is pulverized after heat treatment and magnet powder (magnetic powder) is produced, various bond magnets can be manufactured according to a well-known process from the magnetic powder. When producing a bond magnet, it is mixed with an epoxy resin or Nylon and iron machine rare earth alloy magnetic powder is fabricated by the desired configuration. At this time, other magnetic powder, for example, Sm-Fe-N system magnetic powder, and hard ferrite magnetic powder of a class may be mixed to nano composite magnetic powder.

[0062] Various kinds of rotating machines, such as a motor and an actuator, can be manufactured using an above-mentioned bond magnet.

[0063] When using for injection-molding bond magnets the end of ***** it produced, it is desirable to grind so that average grain size may be set to 200 micrometers or less, and the mean particle diameter of more desirable powder is 30 micrometers or more 150 micrometers or less.

Moreover, when using for compression-molding bond magnets, it is desirable to grind so that grain size may be set to 300 micrometers or less, and the mean particle diameter of more desirable powder is 30 micrometers or more 250 micrometers or less. The still more desirable range is 50 micrometers or more 200 micrometers or less.

[0064] (An example and example of a comparison) The sample (No. 1-No. 16) of the magnet alloy which contains the rare earth impurity R as shown in the following table 1 and by which an empirical formula is expressed with 9(Nd1-mRm) Fe76B12Ti3 (at%) was produced. In order to produce each sample, weighing capacity (total amount of 30g) of the metal of B, Fe, Ti, Nd, and R (either Y, La, Ce, Pr, Tb or Dy) of 99.5% or more of purity was carried out, respectively, and it was invested in the quartz crucible. in addition, Y among all the rare earth elements (Nd1-mRm) to which the content m is indicated to be the class of element of the rare earth impurity R by the column shown by R in Table 1, for example, "Y0.08" contains Nd in it -- 8at(s)% -- it means being contained.

[0065] Sample No. 1 shows the case of the whole quantity Nd which does not contain a rare earth impurity, sample No. 2-4, and 8-10 show the case where Y, La, or the Ce(s) are included as a rare earth impurity, and sample No. 5-7, and 11-16 show the case where Pr, Tb, or the D(ies) are included as a rare earth impurity.

[0066]

[Table 1]

(Nd_{1-m}R_m)₈Fe₇₆B₁₂Ti₃

試料No	熱処理温度(°C)	R	H _{ej} (kA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)	B _r (T)
1	640	0	700.0	120.6	0.83
2	690	Y 0.08	678.3	113.7	0.82
3	680	La 0.08	685.4	115.2	0.82
4	680	Ce 0.08	634.9	104.2	0.81
5	670	Pr 0.08	687.1	121.6	0.83
6	700	Tb 0.08	755.7	119.4	0.82
7	720	Dy 0.08	731.6	112.3	0.81
8	740	Y 0.17	475.1	65.1	0.79
9	680	La 0.17	518.4	77.5	0.79
10	690	Ge 0.17	243.9	32.4	0.68
11	700	Pr 0.17	648.0	111.6	0.80
12	760	Tb 0.17	783.7	108.9	0.76
13	780	Dy 0.17	769.7	103.3	0.72
14	720	Pr 0.27	652.6	92.3	0.75
15	790	Tb 0.27	922.8	85.4	0.69
16	800	Dy 0.27	883.4	79.2	0.66

[0067] Since the quartz crucible used for molten metal production has the orifice with a diameter of 0.8mm at the pars basilaris ossis occipitalis, after dissolving within a quartz crucible, the above-mentioned raw material serves as an alloy molten metal, and will be caudad dropped from an orifice. The pressure performed the dissolution of a raw material using the high-frequency-heating method to the bottom of the argon atmosphere of 40kPa(s). In this example, molten metal temperature was set as 1500 degrees C.

[0068] It was made to flow down a molten metal to the peripheral face of the copper roll in the location of 0.7mm of lower parts of an orifice by pressurizing the surface of hot water of an alloy molten metal by Ar gas of 26.7kPa(s). A roll rotates, while the interior is cooled so that the temperature of the peripheral face may be maintained by room temperature extent. For this reason, the alloy molten metal which flowed down from the orifice will be flown in the peripheral-velocity direction, contacting a roll peripheral surface and heat being taken. Since an alloy molten metal is continuously dropped on a roll peripheral surface through an orifice, the alloy solidified by quenching will have the gestalt of the ribbon (width of face: 2-3mm, thickness:50-120micrometer) prolonged for a long time in thin band-like one.

[0069] thus, when the organization of the obtained liquid crystal quenching alloy was questioned using the characteristic X ray of CuKalpah, any sample of No.1-No.16 is a halo pattern, and was found by that the amorphous -like quenching alloy organization is formed.

[0070] Next, the quenching alloy of No.1-No.16 was heat-treated in Ar gas. After specifically holding each quenching alloy for 6 minutes with

the heat treatment temperature shown in the column of eye two trains from the left of the above-mentioned table 1, it cooled to the room temperature. Then, the magnetic properties of each sample were measured using the oscillatory type magnetometer. Three trains on the right-hand side of the above-mentioned table 1 show coercive force HCJ (kA/m), maximum energy product (BH) max (kJ/m³), and a residual magnetic flux density Br (T), respectively.

[0071] As shown in Table 1, when R1 (Y, La, Ce) is included as an impurity, the amount is 8at(s)% of the whole rare earth elements (No. 2-4), and when it is less than [15at%], coercive force HCJ is high and it turns out that the value of maximum energy product (BH) max is not falling 20% or more compared with the case (No. 1) where the whole quantity of rare earth is Nd. On the other hand, when the amount of R1 is 17at(s)% (No. 8-10) and exceeds 15at(s)%, the value of maximum energy product (BH) max is falling greatly.

[0072] Moreover, when R2 (Pr, Tb, Dy) is included as an impurity, the amount is 8at(s)% (No. 5-7) or 17at(s)% of the whole rare earth elements (No. 11-13), and when it is less than [25at%], coercive force HCJ is high and it turns out that the value of maximum energy product (BH) max is not falling 20% or more compared with the case (No. 1) where the whole quantity of rare earth is Nd. On the other hand, when the amount of R2 is 27at(s)% (No. 14-16) and exceeds 25at(s)%, the value of maximum energy product (BH) max is falling greatly.

[0073] In addition, the characteristic X ray of CuKalpha also investigated the metal texture after heat treatment of the sample of No. 1-No. 16. Consequently, in which sample, R2Fe14 B phase, Fe23 B6, and Fe-B phase of Fe3B were checked, and the diffraction peak of remarkable alpha-Fe was also doubled and checked about No. 8-10 and No. 14-16. That is, when the rare earth impurities R1 and R2 are mixing exceeding a predetermined amount, it is thought that the effectiveness of Ti of controlling big and rough-ization of alpha-Fe is reduced greatly.

[0074]

[Effect of the Invention] The high permanent magnet of magnetic properties is producible, using the cheap low purity Nd in which ** also contains Y, Ce, and La not using the expensive high grade Nd, since according to this invention the permissible dose of Y, Ce, and La which are mixed as a rare earth impurity is specified when producing a Nd-Fe-B system magnet alloy.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] (a) is the sectional view showing the whole equipment example of a configuration used for the approach of manufacturing the quenching alloy for the iron machine rare earth alloy magnet by this invention, and (b) is an enlarged drawing of a part with which rapid solidification is performed.

[Description of Notations]

1b, 2b, 8b and 9b Controlled atmosphere feed hopper
1a, 2a, 8a, and 9a Flueing opening
1 Dissolution Room
2 Quenching Room
3 Fusion Furnace
4 Hot-Water-Storing Container
5 Tapping Nozzle
6 Funnel
7 Rotation Cooling Roller
21 Molten Metal
22 Alloy Thin Band

[Translation done.]

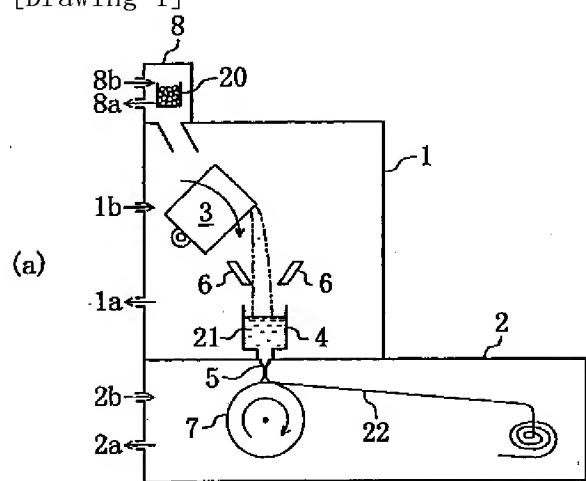
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

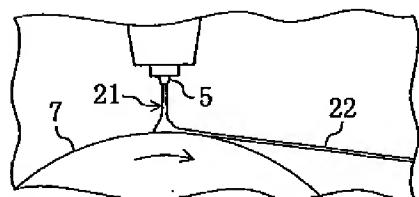
DRAWINGS

[Drawing 1]



(a)

(b)



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-285301
(P2002-285301A)

(43)公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	3 0 3 D 4 E 0 0 4
B 2 2 D 11/06	3 6 0	B 2 2 D 11/06	3 6 0 B 5 E 0 4 0
C 2 1 D 6/00		C 2 1 D 6/00	B
H 0 1 F 1/053		H 0 1 F 1/04	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L. (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-90243(P2001-90243)

(22)出願日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(71)出願人 000183417
住友特殊金属株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72)発明者 金清 裕和
大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号
住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72)発明者 広沢 哲
大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号
住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74)代理人 100101683
弁理士 奥田 誠司

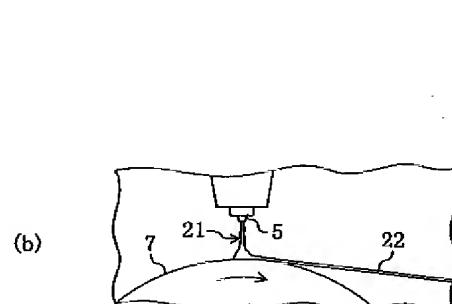
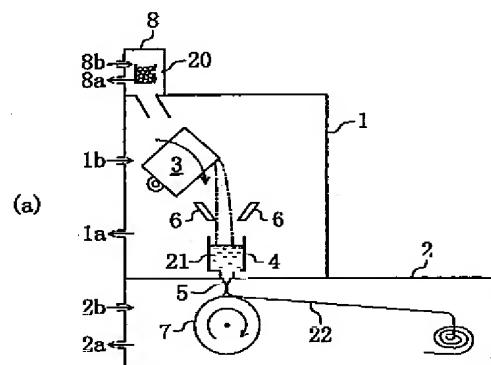
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鉄基希土類系永久磁石合金およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 比較的安価に作製することができる磁気特性に優れた鉄基希土類系永久磁石合金を提供する。

【解決手段】 鉄基希土類系永久磁石合金は、組成式が $(Fe_{1-k}T_k)_{100-x-y-z}Q_x(Nd_{1-m}R_{1-n})_yM_z$ (ただし、TはCo、Niからなる群から選択された1種または2種の元素、Qは、BまたはCからなる群から選択された1種または2種の元素、R1は、Y、Ce、およびLaからなる群から選択された1種以上の元素、MはA1、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、Pbからなる群から選択された1種以上の元素)で表され、 $x \leq 25$ 原子%、 $2 \leq y \leq 9.5$ 原子%、 $0 \leq z \leq 10$ 原子%、 $0 \leq k \leq 0.5$ 、および $0 < m \leq 0.15$ を満足する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式が $(Fe_{1-k}T_k)_{100-x-y-z}Q_x(Nd_{1-m}R1_m)_yM_z$ (但し、TはC o、N i からなる群から選択された1種または2種の元素、Qは、BまたはCからなる群から選択された1種または2種の元素、R1は、Y、C e、およびL aからなる群から選択された1種以上の元素、MはA 1、S i、T i、V、C r、M n、C u、Z n、G a、Z r、N b、M o、A g、H f、T a、W、P t、A u、P bからなる群から選択された1種以上の元素)で表され、x、y、z、k、およびmがそれぞれ下記の式を満足する鉄基希土類系永久磁石合金。

$$10 < x \leq 25 \text{ 原子\%}$$

$$2 \leq y \leq 9.5 \text{ 原子\%}$$

$$0 \leq z \leq 10 \text{ 原子\%}$$

$$0 \leq k \leq 0.5$$

$$0 < m \leq 0.15$$

【請求項2】 前記mが0.01 \leq m \leq 0.15を満たす請求項1に記載の鉄基希土類系永久磁石合金。

【請求項3】 前記MはT iを必ず含む請求項1または2に記載の鉄基希土類系永久磁石合金。

【請求項4】 前記T iの組成比率が0.5原子%以上7.0原子%以下であることを特徴とする請求項3に記載の鉄基希土類系永久磁石合金。

【請求項5】 前記希土類元素R1と異なる種類の希土類元素R2 (但し、R2は、P r、D y、T bの1種または2種以上)をさらに含み、前記組成式が $(Fe_{1-k}T_k)_{100-x-y-z}Q_x(Nd_{1-m-n}R1_mR2_n)_yM_z$ で表され、nが下記の値を満足する請求項1に記載の鉄基希土類系永久磁石合金。

$$0 < n \leq 0.25$$

【請求項6】 前記mおよびnが下記の式を満足する請求項5に記載の鉄基希土類系永久磁石合金。

$$0 < m + n \leq 0.25$$

【請求項7】 組成式が $(Fe_{1-k}T_k)_{100-x-y-z}Q_x(Nd_{1-m}R1_m)_yM_z$ (但し、TはC o、N i からなる群から選択された1種または2種の元素、Qは、BまたはCからなる群から選択された1種または2種の元素、R1は、Y、C e、およびL aからなる群から選択された1種以上の元素、MはA 1、S i、T i、V、C r、M n、C u、Z n、G a、Z r、N b、M o、A g、H f、T a、W、P t、A u、P bからなる群から選択された1種以上の元素)で表され、x、y、z、k、およびmがそれぞれ、

$$10 < x \leq 25 \text{ 原子\%}$$

$$2 \leq y \leq 9.5 \text{ 原子\%}$$

$$0 \leq z \leq 10 \text{ 原子\%}$$

$$0 \leq k \leq 0.5$$

$$0 < m \leq 0.15$$

を満足する鉄基希土類原料合金の溶湯を用意する工程

と、

前記合金溶湯を案内手段上に供給し、前記案内手段上で前記合金溶湯の横方向流れを形成し、それによって、前記合金溶湯を冷却ロールとの接触領域に移動させる工程と、

前記合金溶湯を前記冷却ロールによって急冷し、Nd₂Fe₁₄B型化合物相を含む急冷合金を作製する冷却工程と、を包含する鉄基希土類系永久磁石合金の製造方法。

【請求項8】 請求項7に記載の製造方法を用いて作製された鉄基希土類系永久磁石合金を結晶化熱処理することによって作製される希土類磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、Ndを含む鉄基希土類系永久磁石合金およびその製造方法に関し、特にNd以外の希土類元素を不純物として含む希土類系永久磁石合金に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、家電用機器、OA機器、および電気品等において、より一層の高性能化と小型軽量化が要求されている。そのため、これらの機器に使用される永久磁石については、磁気回路全体としての性能対重量比を最大にすることが求められており、例えば残留磁束密度B_rが0.5T(テスラ)以上の永久磁石を用いることが要求されている。しかし、従来の比較的安価なハードフェライト磁石によっては、残留磁束密度B_rを0.5T以上にすることはできない。

【0003】 現在、0.5T以上の高い残留磁束密度B_rを有する永久磁石としては、粉末冶金法によって作製されるSm-C o系磁石が知られている。Sm-C o系磁石以外では、粉末冶金法によって作製されるNd-F e-B系磁石や、液体急冷法によって作製されるNd-F e-B系急冷磁石が高い残留磁束密度B_rを発揮する。前者のNd-F e-B系磁石は、例えば特開昭59-46008号公報に開示されており、後者のNd-F e-B系急冷磁石は例えば特開昭60-9852号公報に開示されている。Nd-F e-B系磁石は、安価なF eを主成分として含む鉄基希土類合金磁石であり、Sm-C o系磁石に比べて安く作製することができる。

【0004】 Nd-F e-B系磁石として、希土類元素の濃度が比較的低い組成、すなわち、Nd_{3.8}F e_{77.2}B₁₉(原子%)の近傍組成を持ち、Fe₃B型化合物を主相とする磁石材料が知られている(R. Coehoorn等、J. de Phys, C8, 1998, 669~670頁)。この永久磁石材料は、液体急冷法によって作製したアモルファス合金に対して結晶化熱処理を施すことにより、軟磁性であるFe₃B相および硬磁性であるNd₂Fe₁₄B相が混在する微細結晶集合体から形成された準安定構造を有しており、「ナノコンポジット磁石」と称されている。このようなナノコンポジット磁石については、1T以上の高

い残留磁束密度 B_r を有することが報告されているが、その保磁力 H_{cj} は $160\text{ kA/m} \sim 240\text{ kA/m}$ と比較的低い。そのため、この永久磁石材の使用は、磁石の動作点が1以上になる用途に限られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、Nd-Fe-B系磁石は、Sm-Co系磁石に比べると安価に作製することができるが、Nd-Fe-B系磁石の製造工程に要する費用が高いという問題がある。製造工程費用が高い理由のひとつとして、Ndの分離精製や還元反応に大規模な設備と多大な工程が必要になることが挙げられる。

【0006】上述のようなナノコンポジット磁石を作製する場合、希土類元素を含む材料としては、実際には高純度（例えば、純度99.8%）のNd材料を用いることが多い。このように高純度のNd材料を用いる理由は、Nd₂Fe₁₄B相を形成するために必須とされるNd以外に、他の希土類元素（例えば、La、Ce）などの不純物が材料中に含まれていると、得られる磁石合金の磁気特性（保磁力 H_{cj} など）が大きく低下するおそれがあったからである。特に、Ndの量が9.5原子%以下と比較的少ない場合、LaやCeが含まれていると保磁力の低下が著く生じる。従って、Nd-Fe合金や、NdおよびPrを含むジム合金を用いることはあっても、通常、LaやCeを含む材料を用いることは極力避けられていた。

【0007】一方、ナノコンポジット磁石を作製する場合において、アモルファス生成能に優れたLaを原料合金に添加し、その原料合金の溶湯を急冷することによってアモルファス相を主相とする急冷凝固合金を作製した後、結晶化熱処理でNd₂Fe₁₄B相および α -Fe相の両方を析出・成長させ、いずれの相も数十nm程度の微細なものとする技術も報告されている（W.C.Chan, et.al. "THE EFFECTS OF REFRactory METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF α -Fe/R₂Fe₁₄B-TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG. 99, Kyongi u, Korea pp.3265-3267, 1999）。ただし、この論文においては、希土類元素であるNdの組成比率を9.5 at%よりも11.0 at%に増加させることがNd₂Fe₁₄B相および α -Fe相の両方を微細化する上で好ましいことが教示されている。すなわち、アモルファス生成能を向上させることを目的として所定量のLaを添加している場合には、Ndの量を比較的少なくしたままで、所望の磁気特性を有するNd-Fe-B系永久磁石合金を作製することは困難であった。Ndの量を増加させる場合、製造コストが上昇するという問題が生じる。

【0008】本発明はかかる諸点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、比較的廉価に作製することができる磁気特性に優れたNd-Fe-B系永久磁石合金を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明による鉄基希土類系永久磁石合金は、組成式が $(\text{Fe}_{1-k}\text{T}_k)_{100-x-y-z}\text{Q}_x(\text{Nd}_{1-m}\text{R}_{1-n})_y\text{M}_z$ （但し、TはCo、Niからなる群から選択された1種または2種の元素、Qは、BまたはCからなる群から選択された1種または2種の元素、R1は、Y、Ce、およびLaからなる群から選択された1種以上の元素、MはAl、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、Pbからなる群から選択された1種以上の元素）で表され、x、y、z、k、およびmがそれぞれ、 $1.0 < x \leq 2.5$ 原子%、 $2 \leq y \leq 9.5$ 原子%、 $0 \leq z \leq 1.0$ 原子%、 $0 \leq k \leq 0.5$ 、および $0 < m \leq 0.15$ を満足する。

【0010】好ましい実施形態において、前記mが0.01≤m≤0.15を満たす。

【0011】好ましい実施形態において、前記MはTiを必ず含む。

【0012】好ましい実施形態において、前記Tiの組成比率が0.5原子%以上7.0原子%以下であることを特徴とする。

【0013】好ましい実施形態において、前記希土類元素R1と異なる種類の希土類元素R2（但し、R2は、Pr、Dy、Tbの1種または2種以上）をさらに含み、前記組成式が $(\text{Fe}_{1-k}\text{T}_k)_{100-x-y-z}\text{Q}_x(\text{Nd}_{1-m-n}\text{R}_{1-n}\text{R}_{2-n})_y\text{M}_z$ で表され、nが $0 < n \leq 0.25$ を満足する。

【0014】好ましい実施形態において、前記mおよびnが $0 < m + n \leq 0.25$ を満足する。

【0015】本発明の鉄基希土類系永久磁石合金の製造方法は、組成式が $(\text{Fe}_{1-k}\text{T}_k)_{100-x-y-z}\text{Q}_x(\text{Nd}_{1-m}\text{R}_{1-n})_y\text{M}_z$ （但し、TはCo、Niからなる群から選択された1種または2種の元素、Qは、BまたはCからなる群から選択された1種または2種の元素、R1は、Y、Ce、およびLaからなる群から選択された1種以上の元素、MはAl、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、Pbからなる群から選択された1種以上の元素）で表され、x、y、z、k、およびmがそれぞれ、 $1.0 < x \leq 2.5$ 原子%、 $2 \leq y \leq 9.5$ 原子%、 $0 \leq z \leq 1.0$ 原子%、 $0 \leq k \leq 0.5$ 、 $0 < m \leq 0.15$ を満足する鉄基希土類原料合金の溶湯を用意する工程と、前記合金溶湯を案内手段上に供給し、前記案内手段上で前記合金溶湯の横方向流れを形成し、それによって、前記合金溶湯を冷却ロールとの接触領域に移動させる工程と、前記合金溶湯を前記冷却ロールによって急冷し、Nd₂Fe₁₄B型化合物相を含む急冷合金を作製する冷却工程とを包含する。

【0016】本発明の希土類磁石は、上記製造方法を用いて作製された鉄基希土類系永久磁石合金を結晶化熱処

理することによって作製される。

【0017】

【発明の実施の形態】本願発明者は、強磁性を有するNd₂Fe₁₄B型化合物相と同じく強磁性である鉄基硼化物相および α -Fe相とが同一の金属組織内に混在する鉄基希土類系永久磁石合金において、必須となるNd以外に不純物として混入する可能性のある希土類元素の許容濃度について検討した。その結果、全量Ndの場合の最大エネルギー積(BH)_{max}を100%とすると、最大エネルギー積(BH)_{max}の低下率を20%以内に抑えるためには、全希土類濃度に占める希土類不純物(Y, La, Ce)の割合を15%以内にする必要があることを見出し、それによって本発明を完成させた。

【0018】本発明によれば、組成式が(Fe_{1-k}T_k)_{100-x-y-z}Q_x(Nd_{1-m}R_{1n})_yM_z(但し、TはCo、Niからなる群から選択された1種または2種の元素、Qは、BまたはCからなる群から選択された1種または2種の元素、R₁は、Y、Ce、およびLaからなる群から選択された1種以上の元素、MはAl、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、Pbからなる群から選択された1種以上の元素)で表され、x、y、z、k、およびmがそれぞれ、10 < x ≤ 25原子% (at%)、2 ≤ y ≤ 9.5原子%、0 ≤ z ≤ 10原子%、0 ≤ k ≤ 0.5、0 < m ≤ 0.15を満足する鉄基希土類系永久磁石合金が提供される。

【0019】本発明で最も特徴的な点は、Ndの量が9.5 at%以下と比較的少ない希土類磁石合金において、希土類不純物R₁としてY、Ce、およびLaからなる群から選択された1種以上の元素R₁が混入される場合に、その含有率を、Ndを含む全希土類元素R₁量に対する比率で15 at%以下に抑えていることである。本発明の鉄基希土類系永久磁石合金は、上記希土類不純物R₁を含んでいるが、その量が全希土類元素の量の15 at%以下と比較的少ないため、全量がNdの場合に比べて最大エネルギー積(BH)_{max}の低下率が20%程度に抑えられる。また、本発明の鉄基希土類系永久磁石合金は、上記範囲内であれば比較的小量のY、Ce、およびLaを含んでいても良く、高純度のNd材料を用いざとも、磁気特性の高いNd-Fe-B系磁石合金を作製することが可能になる。

【0020】本発明の希土類系永久磁石合金は、Ndの原料として比較的安価に手に入れることができる低純度のNd含有材料を用いて作製され得る。例えば、ミッシュメタルは、Nd以外にもLaやCeを含むことが知られているが、LaおよびCeの量がNdを含む希土類元素全体の量の15 at%以下であれば、Ndの精製を必要とせずこれを用いることができる。また、ミッシュメタルがLaやCeを比較的多く含む場合であっても、より高純度のNd材料と組み合わせて用いることで、La

とCeとを合算した量が全体として希土類元素全体の量の15 at%以下に調整されていれば、Ndの精製を行なうことなくこれを用いて所望の磁気特性を有する希土類磁石合金を作製することができる。これにより、製造コストを大幅に削減することが可能になる。

【0021】なお、液体急冷法によってナノコンポジット磁石を作製する場合において、LaやCeなどの希土類不純物の量が増加すると、保磁力H_{CJ}の低下や、減磁曲線の角型性の低下が生じる。特に、添加元素Mとして所定量(例えば、0.5~7.0 at%)のTiが添加されている場合、LaやCeの量を所定範囲内に設定することが重要である。以下、Tiを含有するNd-Fe-B系磁石について説明する。

【0022】Nd-Fe-B系希土類合金の溶湯を比較的遅い冷却速度でアモルファス化するためには、B(ホウ素)を10原子%より多く添加することが望ましい。Bが、合金のアモルファス生成能を高める作用を有しているからである。しかし、このようにBを多く添加した場合は、急冷合金中に存在するアモルファス相がどうしてもBを過剰に含むことになるため、このBがその後の結晶化熱処理で他の元素と結合して析出・成長しやすくなると考えられる。このように、熱処理前のアモルファス相に含まれるBと他の元素とが結合して、磁化の低い硼化物が生成されると、結晶化熱処理を行った後も、B濃度の高い非磁性のアモルファス相が金属組織中に残存し、均質な微細結晶組織が得られないため、磁石全体として磁化が低下してしまう。

【0023】これに対し、Tiを添加した場合、Tiの代わりにV、Cr、Mn、Nb、Moなどの他の種類の金属を添加した場合とは異なり、磁化の低下が生じず、むしろ磁化が向上する。また、Tiを添加した場合には、前述の他の添加元素と比べ、減磁曲線の角型性が特に良好なものとなる。この磁化の増加は、Tiの働きにより、急冷凝固合金中に存在するホウ素リッチな非磁性アモルファス相から強磁性鉄基硼化物などの硼化物相を生成し、結晶化熱処理後に残存する非磁性アモルファス相の体積比率を減少させたために得られたものと考えられる。

【0024】特に磁石合金の組成範囲のうち、BおよびTiが比較的少ない場合は、熱処理によって強磁性を有する鉄基硼化物相が析出しやすい。この場合は、非磁性のアモルファス相中に含まれるBが鉄基硼化物中に取り込まれる結果、結晶化熱処理後に残存する非磁性アモルファス相の体積比率が減少し、強磁性の結晶相が増加するため、残留磁束密度B_rが向上する。

【0025】また、Tiを添加すると、 α -Feが析出する温度よりも高い温度領域において各構成相の粒成長が抑制され、優れた硬磁気特性が発揮される。そして、Nd₂Fe₁₄B相や α -Fe相以外の強磁性相を生成し、それによって、合金内に3種類以上の強磁性相を含

む組織を形成することが可能になる。Tiに代えて、Nb、V、Crなどの金属元素を添加した場合は、 α -Fe相が析出するような比較的高い温度領域で α -Fe相の粒成長が著しく進行し、 α -Fe相の磁化方向が硬磁性相との交換結合によって有効に拘束されなくなる結果、減磁曲線の角形性が大きく低下する。

【0026】なお、Tiを添加せずにNb、Mo、Wを添加した場合、 α -Feが析出しない比較的低い温度領域で熱処理を行なえば、減磁曲線の角形性に優れた良好な硬磁気特性を得ることが可能であるが、このような温度で熱処理を行なった合金では、 $R_2Fe_{14}B$ 型微細結晶相が非磁性のアモルファス相中に分散して存在していると推定され、ナノコンポジット磁石の構成は形成されない。また、より高い温度で熱処理を行なうと、アモルファス相中から α -Fe相が析出する。この α -Fe相は、Tiを添加した場合と異なり、析出後、急激に成長し、粗大化する。このため、 α -Fe相の磁化方向が硬磁性相との交換結合によって有効に拘束されなくなり、減磁曲線の角形性が大きく劣化してしまうことになる。

【0027】このようにTiを添加した場合のみ、 α -Fe相の粗大化を適切に抑制し、強磁性の鉄基硼化物を形成することが可能になる。更に、Tiは、液体急冷時にFe初晶（後に α -Feに変態する r -Fe）の晶出を遅らせ、過冷却液体の生成を容易にする元素としてBとともに重要な働きをするため、合金溶湯を急冷する際の冷却速度を 1×10^3 ℃/秒～ 8×10^4 ℃/秒程度の比較的低い値にしても、 α -Feを析出させることなく、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶相とアモルファス相とが混在する急冷合金を作製することが可能になる。このことは、種々の液体急冷法の中から、特に量産に適したストリップキャスト法の採用を可能にするため、低コスト化にとって重要である。

【0028】このように、Tiが添加されている場合、希土類元素量が比較的少ない（9.5 at%以下）原料合金を用いながら、磁化（残留磁束密度）および保磁力が高く、減磁曲線の角形性にも優れた永久磁石を量産することができる。

【0029】なお、Tiを含む場合、TiとBとが結合した化合物（TiB₂など）が溶湯中で形成されやすく、その結果、溶湯の液相線温度が従来の組成を有する鉄基希土類磁石原料合金の溶湯に比べて高くなる。これに対し、C（炭素）を添加すれば、合金溶湯の液相線温度が下がるため、その分、出湯温度を低下させても、溶湯粘度はほとんど増加しない。従って、ストリップキャスト法などによって急冷合金を作製する場合において、安定した出湯を継続的に行なうことが可能になる。出湯温度が低くなると、冷却ロールの表面で充分な冷却を達成することができるために、ロールでの巻きつきを防止するとともに、急冷凝固合金組織を均一微細化することが可能になる。

【0030】上述のように、Tiを含むNd-Fe-B系磁石合金では、希土類元素量が比較的少ない（9.5 at%以下）原料合金を用いながら、磁化（残留磁束密度）および保磁力が高く、減磁曲線の角形性にも優れた永久磁石を量産することができる。従って、本発明の好ましい実施形態では、磁石合金は添加元素としてTiを含む。Tiを含有する場合、Y、La、Ceからなる群から選択される希土類不純物R1が混入していても、その量が希土類元素全体の15 at%以下であれば、実用に適した磁気特性に優れた永久磁石を作製することができる。なお、本発明者の実験によれば、上述のようなTiの添加によって得られる磁気特性向上の効果は、LaやCeによって大きく低下することがわかった。従って、Tiを添加した場合には、LaやCeの量を制御することが特に重要である。

【0031】【組成の限定理由】本発明の希土類系磁石合金は、希土類元素RとしてNdを必須として含むとともに、希土類不純物R1として特定範囲の量のY、La、Ceを含む。さらに、他の種類の希土類不純物R2として、特定範囲の量のPr、Tb、Dyを含んでいてもよい。Ndと希土類不純物（R1、または、R1およびR2）とを合わせた希土類元素Rの量が、組成比率で2 at%未満ではNd₂Fe₁₄B型結晶構造を有する化合物相が十分析出しないため、硬磁気特性が得られない。また、希土類元素Rの量が、組成比率で9.5 at%を越えると、鉄および鉄基硼化物が析出しないナノコンポジット組織とならず高い磁化が得られない。このため、希土類元素Rの組成比率を、2 at%以上9.5 at%以下の範囲に設定する。好ましくは3 at%以上9.5 at%以下が良い。さらに好ましくは4 at%以上9.2 at%以下が良い。

【0032】全希土類元素Rに対する希土類不純物R1（Y、La、Ce）の含有率が15 at%を越えるとHcJが大幅に低下するため、その含有率は15 at%以下でなければならない。すなわち、合金中の希土類元素Rが（Nd_{1-m}R_{1m}）で表されるとき、0 < m ≤ 0.15を満たす。また、製造コストを低減するためには、所望の磁気特性が得られる限りにおいて、希土類不純物R1の量が多くてもよい。高純度のNd材料を用いざとも、ミッシュメタルなどの比較的安価な材料を利用することができるからである。このため、上記mは、0.01 ≤ m ≤ 0.15であってもよい。さらに低コストで磁石合金を作製するためには、上記mは、0.05 ≤ m ≤ 0.15であってもよい。

【0033】また、希土類不純物R2（Pr、Tb、Dy）を含む場合、全希土類元素Rに対するR2の含有率が25 at%を越えると、減磁曲線の角形性が大きく劣化し、全量Ndの場合の最大エネルギー積（BH）_{max}に比べ（BH）_{max}が20%以上低下する。このため、全希土類濃度に対する希土類不純物R2の含有率は25

a t %以内であることが望ましい。すなわち、合金中の希土類元素Rが $(Nd_{1-n}R_{1n}R_{2n})$ で表されるとき、 $0 < n \leq 0.25$ を満たすことが望ましい。また、希土類不純物R 2の含有率が20 a t %以内($n \leq 0.20$)であればTb, Dyについては減磁曲線の角形性の大きな劣化を伴うことなく H_{cJ} を向上できる。このように希土類不純物R 2の含有率が25 a t %以下に調節される限りにおいて、比較的純度の低いNd材料(例えば、Nd以外の不純物としてPrを含むジム合金)を利用して所望の磁気特性を有する磁石合金を作製することができる。製造コストを削減するという観点からは、R 2の含有率nは、 $0.05 \leq n \leq 0.25$ であることが望ましく、さらに $0.1 \leq n \leq 0.25$ であることが望ましい。

【0034】なお、上記希土類不純物R 1とR 2とを合わせた量がNdの量に対して多い場合、実用に適した磁気特性を有する磁石合金を作製することができなくなる。このため、希土類元素R全量に対するR 1およびR 2の含有率m+nは、 $0 < m+n \leq 0.25$ であることが望ましい。また、製造コスト削減するという観点からは、 $0.1 \leq m+n \leq 0.25$ であることがさらに望ましい。

【0035】Bは、10 a t %以下では液体急冷法を用いる場合にアモルファス化が促進しないか、または、ナノオーダーの均一な微細結晶組織が得られない。その結果、最適結晶化熱処理後、良好な減磁曲線の角形性を有するナノコンポジット組織が形成されず、優れた硬磁気特性が得られない。また、Bの組成比率が25 a t %を越えると $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物相が析出せず硬磁気特性が得られない。従って、Bの組成比率は、10 a t %より大きく25 a t %以下であるように設定される。好ましくは、10 a t %より大きく20 a t %以下に設定するのが良く、さらに好ましくは10.5 a t %以上20 a t %以下の範囲に設定するのが良い。なお、Bの50%までをCで置換してもよく、この場合には、磁気特性および金属組織に影響を与えない。

【0036】Feは、実質的に上述の元素の残余を占めるが、Feの一部をCoおよびNiの1種または2種で置換しても所望の硬磁気特性を得ることができる。ただし、Feに対する置換量が50%を超えると0.5 T以上の残留磁束密度 B_r を得ることができなくなるため、置換量は0%以上50%以下の範囲に限定される。尚、Coを置換することで H_{cJ} の向上するとともに、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相のキュリー温度が上昇することで耐熱性が向上する。この置換量の好ましい範囲は、0.5%以上15%以下である。

【0037】また、添加元素Mとして、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、Pbの1種または2種以上の元素を加えることで、磁気特性が向上

する他、最適熱処理温度域を拡大する効果が得られるが、添加元素Mの組成比率が10 a t %を超えると磁化の低下を招くため、0 a t %以上10 a t %以下に限定される。好ましくは、0.1 a t %以上5 a t %以下に設定される。好ましい実施形態では添加元素MはTiを必ず含むが、Tiの組成比率は0.5 a t %以上7.0 a t %以下であることが望ましい。

【0038】以下、本発明の1実施形態を説明する。本実施形態では、例えば、図1に示す急冷装置を用いて上記組成を有するNd-Fe-B系磁石合金を製造する。酸化しやすいNdやFeを含む磁石合金の酸化を防ぐため、不活性ガス雰囲気中で合金製造工程を実行する。不活性ガスとしては、ヘリウムまたはアルゴン等の希ガスや窒素を用いることができる。なお、窒素はNdと比較的反応しやすいため、ヘリウムまたはアルゴンなどの希ガスを用いることが好ましい。

【0039】【液体急冷装置】図1の装置は、真空または不活性ガス雰囲気を保持し、その圧力を調整することが可能な原料合金の溶解室1および急冷室2を備えている。図1(a)は全体構成図であり、図1(b)は、一部の拡大図である。

【0040】図1(a)に示されるように、溶解室1は、所望の磁石合金組成になるように配合された原料20を高温にて溶解する溶解炉3と、底部に出湯ノズル5を有する貯湯容器4と、大気の進入を抑制しつつ配合原料を溶解炉3内に供給するための配合原料供給装置8とを備えている。貯湯容器4は原料合金の溶湯21を貯え、その出湯温度を所定のレベルに維持できる加熱装置(不図示)を有している。

【0041】急冷室2は、出湯ノズル5から出た溶湯21を急冷凝固するための回転冷却ロール7を備えている。

【0042】この装置においては、溶解室1および急冷室2内の雰囲気およびその圧力が所定の範囲に制御される。そのために、雰囲気ガス供給口1b、2b、および8bとガス排気口1a、2a、および8aとが装置の適切な箇所に設けられている。特にガス排気口2aは、急冷室2内の絶対圧を30 kPa～常圧(大気圧)の範囲内に制御するため、ポンプに接続されている。

【0043】溶解炉3は傾動可能であり、ロート6を介して溶湯21を貯湯容器4内に適宜注ぎ込む。溶湯21は貯湯容器4内において不図示の加熱装置によって加熱される。

【0044】貯湯容器4の出湯ノズル5は、溶解室1と急冷室2との隔壁に配置され、貯湯容器4内の溶湯21を下方に位置する冷却ロール7の表面に流下させる。出湯ノズル5のオリフィス径は、例えば0.5～2.0 mmである。溶湯21の粘性が大きい場合、溶湯21は出湯ノズル5内を流れにくくなるが、本実施形態では急冷室2を溶解室1よりも低い圧力状態に保持するため、溶

解室1と急冷室2との間に圧力差が形成され、溶湯21の出湯がスムーズに実行される。

【0045】冷却ロール7は、Cu、Fe、またはCuやFeを含む合金から形成することが好ましい。CuやFe以外の材料で冷却ロールを作製すると、急冷合金の冷却ロールに対する剥離性が悪くなるため、急冷合金がロールに巻き付くおそれがあり好ましくない。冷却ロール7の直径は例えば300～500mmである。冷却ロール7内に設けた水冷装置の水冷能力は、単位時間あたりの凝固潜熱と出湯量とに応じて算出し、調節される。

【0046】図1に示す装置によれば、例えば合計10kgの原料合金を10～20分間で急冷凝固させることができる。こうして形成した急冷合金は、例えば、厚さ：10～300μm、幅：2mm～3mmの合金薄帯（合金リボン）22となる。

【0047】【液体急冷法】まず、前述の組成式で表現される原料合金の溶湯21を作製し、図1に示す液体急冷装置の溶解室1の貯湯容器4に貯える。次に、この溶湯21は出湯ノズル5から減圧Ar雰囲気中の水冷ロール7上に出湯され、冷却ロール7との接触によって急冷され、凝固する。急冷凝固方法としては、冷却速度を高精度に制御できる方法を用いる必要がある。

【0048】本実施形態の場合、溶湯21の冷却凝固に際して、冷却速度を $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^8$ ℃/秒とすることが好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ ℃/秒とすることが更に好ましい。

【0049】合金の溶湯21が冷却ロール7によって冷却される時間は、回転する冷却ロール7の外周表面に合金が接触してから離れるまでの時間に相当し、その間に、合金の温度は低下し、過冷却液体状態になる。その後、過冷却状態の合金は冷却ロール7から離れ、不活性雰囲気中を飛行する。合金は薄帯状で飛行している間に雰囲気ガスに熱を奪われる結果、その温度は更に低下する。本実施形態では、雰囲気ガスの圧力を30kPa～常圧の範囲内に設定しているため、雰囲気ガスによる抜熱効果が強まり、合金中にNd₂Fe₁₄B型化合物の均一微細に析出・成長させることができる。なお、適切な量のTiを原料合金中に添加した場合には、上述したような冷却過程を経た急冷合金中において α -Feが優先的に析出・成長しないため、最終的な磁石特性が向上する。

【0050】本実施形態では、ロール表面速度を10m/秒以上30m/秒以下の範囲内に調節し、かつ、雰囲気ガスによる二次冷却効果を高めるために雰囲気ガス圧力を30kPa以上にすることによって、平均粒径50nm以下の微細なNd₂Fe₁₄B型化合物相を含む急冷合金を作製している。

【0051】なお、合金溶湯の急冷法は、上述の片ロール法に限定されず、双ロール法、ガスアトマイズ法、ノズルやオリフィスによる流量制御を行なわない方法であ

るストリップキャスト法、更には、ロール法とガスアトマイズ法とを組み合わせた冷却法などであってもよい。

【0052】上記急冷法の中でも、ストリップキャスト法の冷却速度は比較的低く、 $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ ℃/秒である。なお、適切な量のTiを合金に添加すれば、ストリップキャスト法による場合でもFe初晶を含まない組織が大半を占める急冷合金を形成することができる。ストリップキャスト法は、工程費用が他の液体急冷法の半分程度以下であるため、片ロール法に比べて大量の急冷合金を作製する場合に有効であり、量産化に適した技術である。原料合金に対してTiを添加しない場合や、Tiの代わりにCr、V、Mn、Mo、Ta、および/またはWを添加した場合には、ストリップキャスト法を用いて急冷合金を形成しても、Fe初晶を多く含む金属組織が生成するため、所望の金属組織を形成することができない。

【0053】【熱処理】本実施形態では、熱処理をアルゴン雰囲気中で実行する。好ましくは、昇温速度を5℃/秒～20℃/秒として、550℃以上850℃以下の温度で30秒以上20分以下の時間保持した後、室温まで冷却する。この熱処理によって、アモルファス相中に準安定相の微細結晶が析出・成長し、ナノコンポジット組織構造が形成される。本実施形態では、熱処理の開始時点で既に微細なNd₂Fe₁₄B型結晶相が存在しているため、 α -Fe相や他の結晶相の粗大化が抑制され、Nd₂Fe₁₄B型結晶相以外の各構成相（軟磁性相）が均一に微細化される。

【0054】なお、熱処理温度が550℃を下回ると、熱処理後もアモルファス相が多く残存し、急冷条件によっては、保磁力が充分なレベルに達しない場合がある。また、熱処理温度が850℃を超えると、各構成相の粒成長が著しく、残留磁束密度B_rが低下し、減磁曲線の角形性が劣化する。このため、熱処理温度は550℃以上850℃以下が好ましいが、より好ましい熱処理温度の範囲は570℃以上820℃以下である。

【0055】本実施形態では、雰囲気ガスによる二次冷却効果のため、急冷合金中に充分な量のNd₂Fe₁₄B型化合物相が均一かつ微細に析出している。このため、急冷合金に対して敢えて結晶化熱処理を行なわない場合でも、急冷凝固合金自体が充分な磁石特性を発揮し得る。そのため、結晶化熱処理は本発明に必須の工程ではないが、これを行なうことが磁石特性向上のためには好ましい。なお、従来に比較して低い温度の熱処理でも充分に磁石特性を向上させることが可能である。

【0056】熱処理雰囲気は、合金の酸化を防止するため、50kPa以下のArガスやN₂ガスなどの不活性ガスが好ましい。0.1kPa以下の真空中で熱処理を行っても良い。

【0057】熱処理前の急冷合金中には、Nd₂Fe₁₄B型化合物相およびアモルファス相以外に、Fe₃B

相、 $Fe_{23}B_6$ 、 $Fe_{14}B$ 相、および $Fe_{23}B_3$ 相等の準安定相が含まれていても良い。その場合、熱処理によって、 $Fe_{23}B_3$ 相は消失し、 $Fe_{14}B$ 相の飽和磁化と同等、または、それよりも高い飽和磁化を示す鉄基硼化物（例えば $Fe_{23}B_6$ ）や α -Feを結晶成長させることができる。

【0058】本実施形態の場合、最終的に α -Feのような軟磁性相が存在していても、軟磁性相と硬磁性相とが交換相互作用によって磁気的に結合するため、優れた磁気特性が発揮される。

【0059】熱処理後における $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物相の平均結晶粒径は、単軸結晶粒径である300nm以下となる必要があり、20nm以上150nm以下であることが好ましく、20nm以上100nm以下であることが更に好ましい。これに対し、硼化物相や α -Fe相の平均結晶粒径が50nmを超えると、各構成相間に働く交換相互作用が弱まり、減磁曲線の角形性が劣化するため、 $(BH)_{max}$ が低下してしまう。これらの平均結晶粒径が1nmを下回ると、高い保磁力を得られなくなる。以上のことから、硼化物相や α -Fe相などの軟磁性相の平均結晶粒径は1nm以上50nm以下であることが好ましく、5nm以上30nm以下であることが更に好ましい。

【0060】なお、熱処理前に急冷合金の薄帯を粗く切断または粉碎しておいてもよい。

【0061】熱処理後、得られた磁石を微粉碎し、磁石粉末（磁粉）を作製すれば、その磁粉から公知の工程によって種々のボンド磁石を製造することができる。ボンド磁石を作製する場合、鉄基希土類合金磁粉はエポキシ樹脂やナイロン樹脂と混合され、所望の形状に成形される。このとき、ナノコンポジット磁粉に他の種類の磁粉、例えばSm-Fe-N系磁粉やハードフェライト磁

粉を混合してもよい。

【0062】上述のボンド磁石を用いてモータやアクチュエータなどの各種の回転機を製造することができる。

【0063】作製した磁石磁末を射出成形ボンド磁石用に用いる場合は、平均粒度が200μm以下になるよう粉碎することが好ましく、より好ましい粉末の平均粒径は30μm以上150μm以下である。また、圧縮成形ボンド磁石用に用いる場合は、粒度が300μm以下になるよう粉碎することが好ましく、より好ましい粉末の平均粒径は30μm以上250μm以下である。さらに好ましい範囲は50μm以上200μm以下である。

【0064】（実施例および比較例）下記の表1に示すように希土類不純物Rを含有する、組成式が $(Nd_{1-m}R_m)_9Fe_{76}B_{12}Ti_3$ (at%)で表わされる磁石合金の試料（No. 1～No. 16）を作製した。各試料を作製するために、純度99.5%以上のB、Fe、Ti、Nd、R (Y、La、Ce、Pr、Tb、またはDyのいずれか) の金属をそれぞれ秤量（総量30グラム）し、石英るつば内に投入した。なお表1においてRで示す欄には、希土類不純物Rの元素の種類とその含有率mとが記載されており、例えば「Y0.08」とは、Ndを含む全希土類元素 $(Nd_{1-m}R_m)$ のうち、Yが8at%含まれていることを表している。

【0065】試料No. 1は、希土類不純物を含まない全量Ndの場合を示しており、試料No. 2～4および8～10は、希土類不純物としてY、La、Ceのうちのいずれかを含む場合を示しており、試料No. 5～7および11～16は、希土類不純物としてPr、Tb、Dyのうちのいずれかを含む場合を示している。

【0066】

【表1】

試料No	熱処理温度(°C)	R	H_{c1} (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m³)	B_r (T)
1	640	0	700.0	120.6	0.83
2	690	Y 0.08	678.3	113.7	0.82
3	660	La 0.08	885.4	115.2	0.82
4	660	Ce 0.08	634.9	104.2	0.81
5	670	Pr 0.08	687.1	121.6	0.83
6	700	Tb 0.08	755.7	119.4	0.82
7	720	Dy 0.08	731.6	112.3	0.81
8	740	Y 0.17	475.1	65.1	0.79
9	680	La 0.17	518.4	77.5	0.79
10	690	Ce 0.17	243.9	32.4	0.68
11	700	Pr 0.17	648.0	111.6	0.80
12	760	Tb 0.17	783.7	108.9	0.73
13	780	Dy 0.17	769.7	103.3	0.72
14	720	Pr 0.27	652.6	92.3	0.75
15	790	Tb 0.27	922.8	85.4	0.69
16	800	Dy 0.27	883.4	79.2	0.60

【0067】溶湯作製に用いた石英るつばは、底部に直径0.8mmのオリフィスを有しているため、上記原料

は石英るつば内で溶解された後、合金溶湯となってオリフィスから下方に滴下することになる。原料の溶解は、

圧力が40kPaのアルゴン雰囲気下において高周波加熱法を用いて行った。本実施例では、溶湯温度を150°Cに設定した。

【0068】合金溶湯の湯面を26.7kPaのArガスで加圧することによって、オリフィスの下方0.7mの位置にある銅製ロールの外周面に対して溶湯を流下させた。ロールは、その外周面の温度が室温程度に維持されるように内部が冷却されながら回転する。このため、オリフィスから流下した合金溶湯はロール周面に接触して熱を奪われつつ、周速度方向に飛ばされることになる。合金溶湯はオリフィスを介して連続的にロール周面上に滴下されるため、急冷によって凝固した合金は薄帯状に長く伸びたリボン（幅：2~3mm、厚さ：50~120μm）の形態を持つことになる。

【0069】このようにして得られた液晶急冷合金の組織をCuK α の特性X線を用いて調べたところ、No.1~No.16のいずれの試料もハローパターンであり、アモルファスライクな急冷合金組織が形成されていることがわかった。

【0070】次に、No.1~No.16の急冷合金をArガス中で熱処理した。具体的には、上記表1の左から2列目の欄に示す熱処理温度で各急冷合金を6分間保持した後、室温まで冷却した。その後、振動型磁力計を用いて各試料の磁気特性を測定した。上記の表1の右側の3列は、保磁力H_{CJ} (kA/m)、最大エネルギー積(BH)_{max} (kJ/m³) および残留磁束密度B_r (T) をそれぞれ示している。

【0071】表1からわかるように、不純物としてR1 (Y、La、Ce) を含む場合、その量が希土類元素全体の8at%であり (No.2~4) 15at%以下の場合、保磁力H_{CJ} が高く、希土類の全量がNdの場合 (No.1) に比べて最大エネルギー積(BH)_{max} の値が20%以上低下していないことがわかる。これに対して、R1の量が17at% (No.8~10) であり 15at%を超える場合、最大エネルギー積(BH)_{max} の値が大きく低下している。

【0072】また、不純物としてR2 (Pr、Tb、Dy) を含む場合、その量が希土類元素全体の8at% (No.5~7) または17at% (No.11~13) であり 25at%以下の場合、保磁力H_{CJ} が高く、

希土類の全量がNdの場合 (No.1) に比べて最大エネルギー積(BH)_{max} の値が20%以上低下していないことがわかる。これに対して、R2の量が27at% (No.14~16) であり 25at%を超える場合、最大エネルギー積(BH)_{max} の値が大きく低下している。

【0073】なお、No.1~No.16の試料の熱処理後の金属組織についてもCuK α の特性X線により調べた。その結果、いずれの試料においてもR₂Fe₁₄B相とFe₂₃B₆およびFe₃BのFe-B相が確認されたが、No.8~10およびNo.14~16については顕著な α -Feの回折ピークも合わせて確認された。すなわち、希土類不純物R1およびR2が所定の量を超えて混入している場合、 α -Feの粗大化を抑制するというTiの効果が大きく減じられるものと考えられる。

【0074】

【発明の効果】本発明によれば、Nd-Fe-B系磁石合金を作製するときに、希土類不純物として混入するY、Ce、Laの許容量が規定されているため、高価な高純度Ndを用いざとも、Y、Ce、Laを含む安価な低純度Ndを使用しつつ、磁気特性の高い永久磁石を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は、本発明による鉄基希土類合金磁石のための急冷合金を製造する方法に用いる装置の全体構成例を示す断面図であり、(b)は急冷凝固が行われる部分の拡大図である。

【符号の説明】

1b、2b、8b、および9b 雰囲気ガス供給口

1a、2a、8a、および9a ガス排気口

1 溶解室

2 急冷室

3 溶解炉

4 貯湯容器

5 出湯ノズル

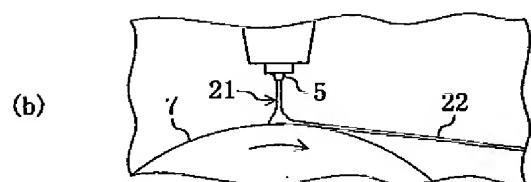
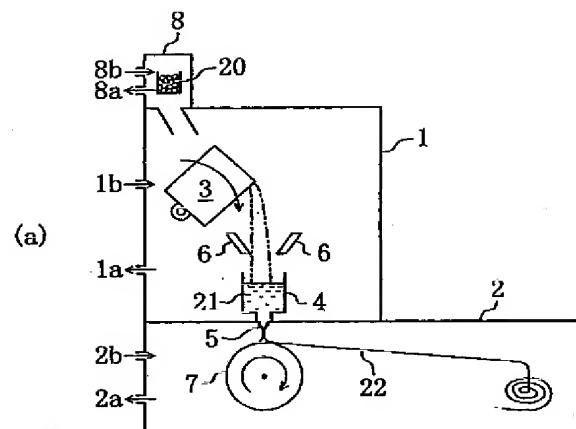
6 ロート

7 回転冷却ロール

21 溶湯

22 合金薄帯

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4E004 DB02 TA03 TB02 TB04
5E040 AA04 AA19 CA01 HB11 NN01